

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

11

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024176 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 38/01,
7/06, 7/13, A61Q 19/00, A61K 7/48

6, 20459 Hamburg (DE). KLEEN, Astrid; Nördstrasse 17,
40699 Erkrath (DE). ROHLAND, Christa; Elsternweg 21,
40468 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009248

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2003 (21.08.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CN, CO, EC, JP,
KR, RU.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 40 757.6 30. August 2002 (30.08.2002) DE
103 33 253.7 21. Juli 2003 (21.07.2003) DE

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse
67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: SCHULZE ZUR WIESCHE, Erik; Krempfer
Str. 7, 20251 Hamburg (DE). ZUEDEL, Nicole; Anberg

WO 2004/024176 A1

(54) Title: SYNERGISTIC COMBINATION OF SILK PROTEINS

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE KOMBINATION VON SEIDENPROTEINEN

(57) Abstract: Disclosed are cosmetic preparations containing a synergistically effective active substance complex made of sericine and fibroin and/or the derivatives thereof for the treatment of skin and hair.

(57) Zusammenfassung: Es werden kosmetische Zubereitungen enthaltend einen synergistisch wirkenden Wirkstoffkomplex aus Sericin und Fibroin und/oder deren Derivaten zur Behandlung von Haut und Haaren beschrieben.

"Synergistische Kombination von Seidenproteinen"

Die Erfindung betrifft kosmetische Mittel enthaltend eine synergistisch wirksame Kombination von Seidenproteinen sowie die Verwendung dieser Mittel zur Reinigung und/oder Pflege von Haut und Haar. Ferner wird der Einsatz dieser erfindungsgemäßen Kombination aus Seideproteinen in Haarfärbemitteln beschrieben.

Die kosmetische Behandlung von Haut und Haaren ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. So wird menschliches Haar heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus. Für natürlich wirkende Färbungen muß aber üblicherweise eine Mischung aus einer größeren Zahl von Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden; in vielen Fällen werden weiterhin direktziehende Farbstoffe zur Nuancierung verwendet. Weisen die im Verlauf der Farbausbildung gebildeten bzw. direkt eingesetzten Farbstoffe deutlich unterschiedliche Echtheiten (z. B. UV-Stabilität, Schweißechtheit, Waschechtheit etc.) auf, so kann es mit der Zeit zu einer erkennbaren und daher unerwünschten Farbverschiebung kommen. Dieses Phänomen tritt verstärkt auf, wenn die Frisur Haare oder Haarzonen unterschiedlichen Schädigungsgrades

aufweist. Ein Beispiel dafür sind lange Haare, bei denen die lange Zeit allen möglichen Umwelteinflüssen ausgesetzten Haarspitzen in der Regel deutlich stärker geschädigt sind als die relativ frisch nachgewachsenen Haarzonen.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozess zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooen in der Regel deutlich empfindlicher als die oxidativen Färbungen, so dass dann sehr viel schneller eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare "Entfärbung" eintreten kann. Ein weiterer Nachteil derartiger temporärer Färbungen liegt darin begründet, dass diese Färbungen sich zu dem natürlichen Haarton hinzu addieren und somit nur Nuancen ermöglichen, die dunkler als der Ausgangston sind. Daher werden auch Färbemittel auf Basis von direktziehenden Farbstoffen häufig in Kombination mit Oxidationsmittelzubereitungen angewendet, um neben der eigentlichen Färbung den Ausgangsfarbtönen der Fasern aufzuhellen.

Beide Prozesse bedingen daher den Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Dies kann unter Umständen das zu färbende Haar schädigen. Diesen Schädigungen muss dann mit entsprechenden Pflegeprodukten entgegengewirkt werden.

Schließlich hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin auf das Haar aufgebracht; diese bilden dann im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar naturanaloge Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolin als Farbstoffvorprodukt wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Menschen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so dass auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß. Bei Personen mit ursprünglich mittelblondem bis braunem Haar kann das Indolin als alleinige Farbstoffvorstufe eingesetzt werden. Für die Anwendung bei Personen mit ursprünglich roter und

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

3

insbesondere dunkler bis schwarzer Haarfarbe können dagegen befriedigende Ergebnisse häufig nur durch Mitverwendung weiterer Farbstoffkomponenten, insbesondere spezieller Oxidationsfarbstoffvorprodukte, erzielt werden.

Nicht zuletzt durch die starke Beanspruchung der Haare, beispielsweise durch das Färben oder Dauerwellen als auch durch die Reinigung der Haare mit Shampoos und durch Umweltbelastungen, nimmt die Bedeutung von Pflegeprodukten mit möglichst langanhaltender Wirkung zu. Derartige Pflegemittel beeinflussen die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare. So können anschließend an solche Behandlungen beispielsweise die Naß- und Trockenkämmbarkeit des Haares, der Halt und die Fülle des Haares optimiert sein oder die Haare vor erhöhtem Spliss geschützt sein.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung die Kämmbarkeit, der Halt und die Fülle der Haare verbessert und die Splissrate verringert.

Weiterhin wurden in jüngster Zeit sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch Verbraucher, zu verringern.

Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Reinigung oder Färbung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

Die zur Verfügung stehenden Wirkstoffe sowohl für separate Nachbehandlungsmittel als auch für Kombinationspräparate wirken im allgemeinen bevorzugt an der Haaroberfläche. So sind Wirkstoffe bekannt, welche dem Haar Glanz, Halt, Fülle, bessere Nass- oder Trockenkämmbarkeiten verleihen oder dem Spliss vorbeugen. Genauso bedeutend wie das äußere Erscheinungsbild der Haare ist jedoch der innere strukturelle Zusammenhalt der Haarfasern, der insbesondere bei oxidativen und reduktiven Prozessen wie Färbung und Dauerwellen stark beeinflusst werden kann.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

4

Die bekannten Wirkstoffe können jedoch nicht alle Bedürfnisse in ausreichendem Maße abdecken. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Wirkstoffen beziehungsweise Wirkstoffkombinationen für kosmetische Mittel mit guten pflegenden Eigenschaften und guter biologischer Abbaubarkeit. Insbesondere in farbstoff- und/oder elektrolythaltigen Formulierungen besteht Bedarf an zusätzlichen pflegenden Wirkstoffen, die sich problemlos in bekannte Formulierungen einarbeiten lassen.

Gesucht sind als pflegende Wirkstoffe insbesondere Proteinhydrolysate, welche in der Lage sind, die innere Struktur von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, signifikant zu verbessern. Unter Strukturstärkung, also Restrukturierung im Sinne der Erfindung, ist eine Verringerung der durch verschiedenartigste Einflüsse entstandenen Schädigungen keratinischer Fasern zu verstehen. Hierbei spielt beispielsweise die Wiederherstellung der natürlichen Festigkeit eine wesentliche Rolle. Restrukturierte Fasern zeichnen sich beispielsweise durch einen verbesserten Glanz oder durch einen verbesserten Griff oder durch eine leichtere Kämmbarkeit aus. Zusätzlich weisen sie eine optimierte Festigkeit und Elastizität auf. Eine erfolgreiche Restrukturierung lässt sich physikalisch als Schmelzpunkterhöhung im Vergleich zur geschädigten Faser nachweisen. Je höher der Schmelzpunkt des Haares ist, desto fester ist die Struktur der Faser. Eine genaue Beschreibung der Methode zur Bestimmung des Schmelzbereiches von Haaren findet sich in der DE 196 173 95 A1.

Proteinhydrolysate an sich und ihr Einsatz in kosmetischen Mitteln sind bereits seit langem bekannt und werden vielfach in kosmetischen Mitteln eingesetzt. Hierzu sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen, beispielsweise in A. Domsch, "Die kosmetischen Präparate", Band II, Seite 205 und folgende, Verlag für die chemische Industrie, H. Ziolkowsky. Es ist jedoch kein Hinweis auf eine Restrukturierung, welche sich durch eine erhöhte Festigkeit und Elastizität auszeichnet, zu finden.

Es ist bereits seit langem bekannt, in kosmetischen Präparaten Proteine oder modifizierte Proteine zur Erzielung von pflegenden Effekten einzusetzen. Zu diesem Zweck werden entweder wasserlösliche Proteine oder durch chemische und/oder durch enzymatische Reaktionen modifizierte, also wasserlöslich gemachte Proteine eingesetzt. Gerade bei den Umsetzungen zur Erzielung einer ausreichenden Wasserlöslichkeit ist

bei Faserproteinen häufig ein so weitgehender Abbau erforderlich, dass die kosmetische Wirksamkeit nicht mehr ausreichend ist.

Ein kosmetisch sehr interessantes Faserprotein ist Seide. Unter Seide versteht man die Fasern des Kokons des Maulbeer-Seidenspinners (*Bombyx mori* L.). Die Rohseidenfaser besteht aus einem Doppelfaden Fibroin. Als Kittsubstanz hält Sericin diesen Doppelfaden zusammen. Seide besteht zu 70 - 80 Gew.% aus Fibroin, 19 - 28 Gew.% Sericin, 0,5 - 1 Gew.% aus Fett und 0,5 - 1 Gew.% aus Farbstoffen und mineralischen Bestandteilen.

Die wesentlichen Bestandteile des Sericin sind mit ca. 46 Gew.% Hydroxyaminosäuren. Das Sericin besteht aus einer Gruppe von 5 bis 6 Proteinen. Die wesentlichen Aminosäuren des Sericines sind Serin (Ser, 37 Gew.%), Aspartat (Asp, 26 Gew.%), Glycin (Gly, 17 Gew.%), Alanin (Ala), Leucin (Leu) und Tyrosin (Tyr).

Das wasserunlösliche Fibroin ist zu den Skleroproteinen mit langkettiger Molekülstruktur zu zählen. Die Hauptbestandteile des Fibroin sind Glycin (44 Gew.%), Alanin (26 Gew.%), und Tyrosin (13 Gew.%). Ein weiteres wesentliches Strukturmerkmal des Fibroines ist die Hexapeptidsequenz Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly.

Technisch ist es auf einfache Art und Weise möglich, die beiden Seidenproteine voneinander zu trennen. So verwundert es nicht, dass sowohl Sericin als auch Fibroin als Rohstoffe zur Verwendung in kosmetischen Produkten jeweils für sich allein bekannt sind. Weiterhin sind Proteinhydrolysate und -derivate auf der Basis der jeweils einzelnen Seidenproteine bekannte Rohstoffe in kosmetischen Mitteln. So wird beispielsweise Sericin als solches seitens der Fa. Pentapharm Ltd. als Handelsprodukt mit der Bezeichnung Sericin Code 303-02 vertrieben. Weitaus häufiger noch wird Fibroin als Proteinhydrolysat mit unterschiedlichen Molekulargewichten im Markt angeboten. Diese Hydrolysate werden insbesondere als "Seidenhydrolysate" vertrieben. So wird beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Promois® Silk hydrolysiertes Fibroin mit mittleren Molekulargewichten zwischen 350 und 1000 vertrieben. Auch in der DE 31 39 438 A1 werden kolloidale Fibroinlösungen als Zusatz in kosmetischen Mitteln beschrieben.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

6

Die positiven Eigenschaften der Seidenproteinderivate aus Sericin und Fibroin sind jeweils für sich genommen in der Literatur bekannt. So beschreibt die Verkaufsbroschüre der Fa. Pentapharm die kosmetischen Effekte des Sericines auf der Haut als reizlindernd, hydratisierend und filmbildend. Die Eigenschaften eines Shampoos enthaltend Sericin als pflegende Komponente werden in der "Ärztlichen Kosmetologie 17, 91 – 110 (1987)" von W. Engel et al. referiert. Die Wirkung eines Fibroinderivates wird beispielsweise in der DE 31 39 438 A1 als pflegend und avivierend für das Haar beschrieben. In keiner der zitierten Schriften findet sich jedoch auch nur der geringste Hinweis auf eine synergistische Steigerung der positiven Wirkungen der Seidenproteine und deren Derivate bei einer gleichzeitigen Verwendung von Sericin und Fibroin bzw. deren Derivaten und/oder Hydrolysaten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch den Einsatz von Sericin und Fibroin und/oder deren Derivaten die Eigenschaften von Haut und Haaren, welche mit Zubereitungen behandelt wurden, die eine derartige Wirkstoffkombination enthalten, signifikant gesteigert werden kann.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher kosmetische Zubereitungen enthaltend einen Wirkstoffkomplex (A) bestehend aus dem Wirkstoff (A1) ausgewählt aus Sericin, Sericinhydrolysaten und/oder deren Derivaten, sowie Mischungen hieraus, und einem Wirkstoff (A2) ausgewählt aus Fibroin, und/oder Fibroinhydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen hieraus.

Der erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkomplex (A) verbessert signifikant in synergistischer Weise die zuvor dargestellten wesentlichen inneren und äußeren Strukturmerkmale und die Festigkeit sowie die Elastizität von menschlichen Haaren.

Erfindungsgemäß können als Wirkstoffe (A1) im Wirkstoffkomplex (A) verwendet werden:

- natives Sericin,
- hydrolysiertes und/oder weiter derivatisiertes Sericin, wie beispielsweise Handelsprodukte mit den INCI – Bezeichnungen Sericin, Hydrolyzed Sericin, oder Hydrolyzed Silk,
- eine Mischung aus den Aminosäuren Serin, Aspartat und Glycin und/oder deren Methyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butylestern, deren Salze wie beispielsweise

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

7

Hydrochloride, Sulfate, Acetate, Citrate, Tartrate, wobei in dieser Mischung das Serin und/oder dessen Derivate zu 20 bis 60 Gew.%, das Aspartat und/oder dessen Derivate zu 10 – 40 Gew.% und das Glycin und/oder dessen Derivate zu 5 bis 30 Gew.% enthalten sind, mit der Maßgabe, dass sich die Mengen dieser Aminosäuren und/oder deren Derivate vorzugsweise zu 100 Gew.% ergänzen,

- sowie deren Mischungen.

Erfindungsgemäß können als Wirkstoffe (A2) im Wirkstoffkomplex (A) verwendet werden:

- natives, in eine lösliche Form überführtes Fibroin,
- hydrolysiertes und/oder weiter derivatisiertes Fibroin, besonders teilhydrolysiertes Fibroin, welches als Hauptbestandteil die Aminosäuresequenz Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly enthält,
- die Aminosäuresequenz Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly,
- eine Mischung der Aminosäuren Glycin, Alanin und Tyrosin und/oder deren Methyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butylestern, deren Salze wie beispielsweise Hydrochloride, Sulfate, Acetate, Citrate, Tartrate, wobei in dieser Mischung das Glycin und/oder dessen Derivate in Mengen von 20 – 60 Gew.%, das Alanin und dessen Derivate in Mengen von 10 – 40 Gew.% und das Tyrosin und dessen Derivate in Mengen von 0 bis 25 Gew.% enthalten sind, mit der Maßgabe, dass sich die Mengen dieser Aminosäuren und/oder deren Derivate vorzugsweise zu 100 Gew.% ergänzen,
- sowie deren Mischungen.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass eine der beiden Wirkstoffkomponenten des Wirkstoffkomplexes (A) in der nativen oder allenfalls löslich gemachten Form verwendet wird. Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung aus mehreren Wirkstoffen (A1) und/oder (A2) einzusetzen.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass die beiden Wirkstoffe (A1) und (A2) im Verhältnis von 10:90 bis 70:30, insbesondere 15:85 bis 50:50 und ganz besonders 20:80 bis 40:60 bezogen auf deren jeweilige Gehalte an aktiver Wirksubstanz in den erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt werden.

Die Derivate der Hydrolysate von Sericin und Fibroin umfassen sowohl anionische als auch kationisierte Proteinhydrolysate. Die erfindungsgemäßen Proteinhydrolysate von Sericin und Fibroin sowie die daraus hergestellten Derivate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche Proteinhydrolysate von Sericin und Fibroin und/oder deren Derivate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 10000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten von Sericin und Fibroin auch quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quaternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Silk. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen anionischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI – Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Potassium Cocoyl Hydrolyzed Silk, Sodium Lauroyl Hydrolyzed Silk oder Sodium Stearoyl Hydrolyzed Silk. Letztlich seien noch als typische Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Derivate aus Sericin und Fibroin die unter den INCI – Bezeichnungen im Handel erhältlichen Produkte genannt: Ethyl Ester of Hydrolyzed Silk und Hydrolyzed Silk PG-Propyl Methylsilanediol. Weiterhin erfindungsgemäß verwendbar, wenngleich nicht unbedingt bevorzugt sind die im Handel erhältlichen Produkte mit den INCI – Bezeichnungen Palmitoyl Oligopeptide, Palmitoyl

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

9

Pentapeptide-3, Palmitoyl Pentapeptide-2, Acetyl Hexapeptide-1, Acetyl Hexapeptide-3, Copper Tripeptide-1, Hexapeptide-1, Hexapeptide-2, MEA-Hydrolyzed Silk.

In den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln ist der Wirkstoffkomplex (A) in Mengen von 0,001 – 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel enthalten. Mengen von 0,005 bis 5, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-%, sind ganz besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) durch Fettstoffe (D) weiter gesteigert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wässriger Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponenten zu verstehen.

Als Fettsäuren (D1) können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren mit 6 – 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 – 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 – 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. Bevorzugt beträgt die Menge 0,5 – 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 – 5 Gew.% sein können.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

10

Als Fettalkohole (D2) können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit $C_6 - C_{30}$, bevorzugt $C_{10} - C_{22}$ und ganz besonders bevorzugt $C_{12} - C_{22}$ Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol[®], z.B. Stenol[®] 1618 oder Lanette[®], z.B. Lanette[®] O oder Lorol[®], z.B. Lorol[®] C8, Lorol[®] C14, Lorol[®] C18, Lorol[®] C8-18, HD-Ocenol[®], Crodacol[®], z.B. Crodacol[®] CS, Novol[®], Eutanol[®] G, Guerbitol[®] 16, Guerbitol[®] 18, Guerbitol[®] 20, Isofol[®] 12, Isofol[®] 16, Isofol[®] 24, Isofol[®] 36, Isocarb[®] 12, Isocarb[®] 16 oder Isocarb[®] 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona[®], White Swan[®], Coronet[®] oder Fluilan[®] käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-% eingesetzt.

Als natürliche oder synthetische Wachse (D3) können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittenau.

Die Einsatzmenge beträgt 0,1 - 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 - 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern (D4), welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- flüssige Paraffinöle, Isoparaffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.
- Esteröle. Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von $C_8 - C_{30}$ -Fettsäuren mit $C_2 - C_{30}$ -Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 2 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäurenanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei

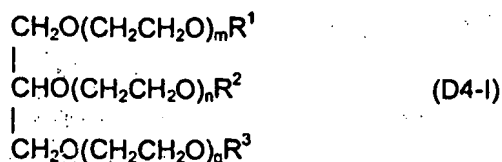
WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

12

der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat (Rilani[®] IPM), Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol[®] SN), 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft[®] 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol[®] 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprylat/caprylat (Cetiol[®] LC), n-Butylstearat, Oleylerucat (Cetiol[®] J 600), Isopropylpalmitat (Rilani[®] IPP), Oleyl Oleate (Cetiol[®]), Laurinsäurehexylester (Cetiol[®] A), Di-n-butyladipat (Cetiol[®] B), Myristylmyristat (Cetiol[®] MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol[®] SN), Ölsäuredecylester (Cetiol[®] V).

- Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykol-dicaprylat,
- symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol[®] CC),
- Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin,
- Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, dass mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe $(m+n+q)$ steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder 5 bis 25. Bevorzugt steht R^1 für einen Acylrest und R^2 und R^3 für Wasserstoff und die Summe $(m+n+q)$ ist 0. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure,

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

13

Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörper in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 – 30 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 – 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,5 - 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination des Wirkstoffkomplexes (A) mit Tensiden (E) erwiesen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Tenside. Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wäßriger Lösung stark hydratisiert sind. Weitergehende Definitionen und Eigenschaften von Tensiden finden sich in "H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994". Die zuvor wiedergegebene Begriffsbestimmung findet sich ab S. 190 in dieser Druckschrift.

Als anionische Tenside (E1) eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol-

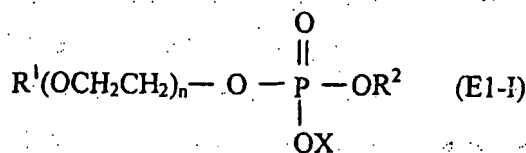
WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

14

oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (E1-I),



- in der R^1 bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Rest $(CH_2CH_2O)_nR^2$ oder X, n für

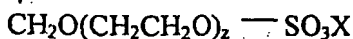
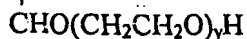
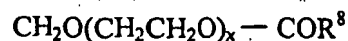
Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder $\text{NR}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$, mit R^3 bis R^6 unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C_1 bis C_4 - Kohlenwasserstoffrest, steht,

- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (E1-II)



in der R^7CO - für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für CH_2CH_2 , CHCH_2CH_2 und/oder CH_2CHCH_3 , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht, wie sie in der DE-OS 197 36 906.5 beschrieben sind,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (E1-III)



(E1-III)

in der R^8CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (E1-III) eingesetzt, in der R^8CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wie sie beispielsweise in der EP-B1 0 561 825, der EP-B1 0 561 999, der DE-A1 42 04 700 oder von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) und F.U.Ahmed in J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) beschrieben worden sind,

- Amidethercarbonsäuren wie sie in der EP 0 690 044 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte aus $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ - Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten, welche dem Fachmann als Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon® - Typen, Gluadin® - Typen, Hostapon® KCG oder die Amisoft® - Typen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoether-

gruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

Als zwitterionische Tenside (E2) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^{(-)}$ - oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden (E3) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 - C_{24} - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} - C_{18} - Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside (E4) enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

17

- mit einem Methyl- oder $C_2 - C_6$ - Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol[®] LS, Dehydol[®] LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- C_{12} - C_{30} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen[®] HSP (Cognis) oder Sovermol - Typen (Cognis),
- alkoxylierte Triglyceride,
- alkoxylierte Fettsäurealkylester der Formel (E4-I)



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Methyl, R^3 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether, wie sie beispielsweise in der DE-OS 197 38 866 beschrieben sind,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (E4-II),



in der R^4 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie

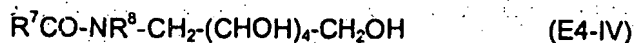
erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B. Salka in *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) sowie J. Kahre et al. in *SÖFW-Journal* Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^4 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{15} kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nicht-ionisches Tensid der Formel (E4-III),



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (E4-IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R^8 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R^7CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (E4-IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C12/14-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet. Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 - 7,5 Gew.-%.

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkali-

metallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1 – 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 – 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls kationische Tenside (E5) vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Die kationischen Tenside (E5) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) durch Emulgatoren (F) gesteigert werden. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W – Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O – Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Weiterführende Definitionen und Eigenschaften von Emulgatoren finden sich in "H.-D.Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994". Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,

- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov®68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.
- Phospholipide. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycerinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C – Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18, gemäß den im Römpp-Lexikon Chemie (Hrg. J. Falbe, M.Regitz). 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764, aufgeführten Definitionen enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 – 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

Als weiterhin vorteilhaft hat es sich gezeigt, dass Polymere (G) die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) unterstützen können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln daher Polymere zuge-

WO 2004/024176

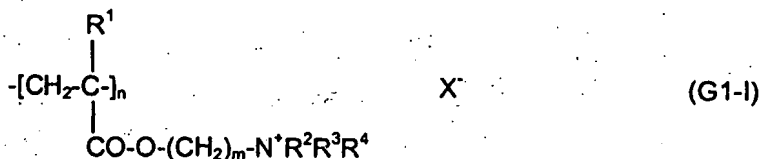
PCT/EP2003/009248

24

setzt, wobei sich sowohl kationische, anionische, amphotere als auch nichtionische Polymere als wirksam erwiesen haben.

Unter kationischen Polymeren (G1) sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche "temporär" oder "permanent" kationisch sein kann. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C1-4-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (G1-I),



in der $\text{R}^1 = -\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$ ist, R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-4-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, $m = 1, 2, 3$ oder 4 , n eine natürliche Zahl und X^- ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (G1-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

R^1 steht für eine Methylgruppe

R^2 , R^3 und R^4 stehen für Methylgruppen

m hat den Wert 2.

Als physiologisch verträgliches Gegenionen X^- kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diälylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Älylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (G1-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C₁₄-alkylester und Methacrylsäure-C₁₄-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,

- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt), diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten "temporär kationischen" Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt.

Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen[®] CMF, Hydagen[®] HCMF, Kytamer[®] PC und Chitolam[®] NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer[®] JR 400, Hydagen[®] HCMF und Kytamer[®] PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat[®] 50, kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100 bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quaternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI - Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17th Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl

Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

Bei den anionischen Polymeren (G2), welche die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) unterstützen können, handelt es sich um anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

29

Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik®11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C₁₃-C₁₄-Isoparaffin) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

30

Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich.

Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) amphotere Polymere (G3) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻- oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

- (a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (G3-I),

$$R^1-CH=CR^2-CO-Z-(C_nH_{2n})-N^{(+)}R^3R^4R^5 A^{(-)} \quad (G3-I)$$

in der R¹ und R² unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und A⁽⁻⁾ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

(b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (G3-II),



in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R³, R⁴ und R⁵ Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und A⁽⁻⁾ ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform nichtionogene Polymere (G4) enthalten.

Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nicht-ionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydi-alkylsiloxane, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie

methylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb[®]DMO, Escalol[®]507, Eusolex[®]6007), Salicylsäure-2-ethylhexylester (Octyl Salicylat; Escalol[®]587, Neo Heliopan[®]OS, Uvinul[®]O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan[®]E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol[®]MCX, Escalol[®]557, Neo Heliopan[®]AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul[®]MS 40; Uvasorb[®]S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol[®]5000, Eusolex[®]6300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb[®]20 H, Uvinul[®]400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex[®]OCR, Neo Heliopan[®]Type 303, Uvinul[®]N 539 SG), o-Aminobenzoessäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan[®]MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul[®]D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natriumsulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Aminobenzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, α -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher.

Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Weiterhin wurde gefunden, dass bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20 °C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein). Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U – Q auf.

Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoessäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoessäureester.

Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoessäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

35

Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, dass das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315-400 nm)-, als auch im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, dass der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so dass der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatoms darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3 X^-$, in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4, R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für C_{1-4} -Alkylgruppen, R^3 steht für eine C_{1-22} -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und X^- für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die Zahl 3, R^1 und R^2 jeweils für eine Methylgruppe und R^3 entweder für eine Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incroquat® UV-283) und Dodecyl-dimethylaminobenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

36

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filters mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

Die UV-Filter (I) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln üblicherweise in Mengen 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,4-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplexes (A) kann weiterhin durch eine 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate (J) gesteigert werden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des Wirkstoffes in Kombination mit Derivaten der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei C₁- bis C₄-Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%.

Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Kombination des Wirkstoffkomplexes (A) mit Vitaminen, Provitaminen und Vitaminvorstufen sowie deren Derivaten (K) erwiesen.

Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin A₁) sowie das 3,4-Didehydroretinol (Vitamin A₂). Das β -Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin B₁ (Thiamin)
- Vitamin B₂ (Riboflavin)
- Vitamin B₃. Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin B₅ (Pantothersäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin B₅-Typs sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.
- Vitamin B₆ (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls bevorzugt sein.

Vitamin E (Tocopherole, insbesondere α -Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Vitamin F. Unter dem Begriff "Vitamin F" werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3aS,4S, 6aR)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-d]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln

bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 0,01 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H.

Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

Schließlich läßt sich die Wirkung des Wirkstoffkomplexes (A) auch durch den kombinierten Einsatz mit Pflanzenextrakten (L) steigern.

Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (N-I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexytring unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung des Cyclohexenrings gebildet werden.

Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid® 1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Ganz besonders bevorzugt können im Rahmen der Erfindung jedoch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, Hydroxycarbonsäuren und hierbei wiederum insbesondere die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren sowie die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxy- di-, tri- und polycarbonsäuren gemeinsam mit dem Wirkstoff (A) einzusetzen. Hierbei hat sich gezeigt, dass neben den Hydroxycarbonsäuren auch die Hydroxycarbonsäureester sowie die Mischungen aus Hydroxycarbonsäuren und deren Estern als auch polymere Hydroxycarbonsäuren und deren Ester ganz besonders bevorzugt sein können. Bevorzugte

Hydroxycarbonsäureester sind beispielsweise Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der β -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, der Zuckersäure, der Schleimsäure oder der Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 – 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C₁₂-C₁₅-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusta Industriale. Besonders bevorzugte Polyhydroxypolycarbonsäuren sind Polymilchsäure und Polyweinsäure sowie deren Ester.

Letzlich lassen sich selbstverständlich im Rahmen der Lehre der Erfindung zusätzlich zum erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplex (A) auch weitere Proteinhydrolysate und deren Derivate (P), welche sich nicht von der Naturseide ableiten, verwenden. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Unter dem Begriff Proteinhydrolysate werden erfindungsgemäß auch Totalhydrolysate sowie einzelne Aminosäuren und deren Derivate sowie Gemische aus verschiedenen Aminosäuren verstanden. Weiterhin werden erfindungsgemäß aus Aminosäuren und Aminosäurederivaten aufgebaute Polymere unter dem Begriff Proteinhydrolysate verstanden. Zu letzteren sind beispielsweise Polyalanin, Polyasparagin, Polyserin etc. zu zählen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind L-Alanyl-L-prolin, Polyglycin, Glycyl-L-glutamin oder D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch β -Aminosäuren und deren Derivate wie β -Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Das Molgewicht der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, dem Molgewicht für Glycin, und 200000, bevorzugt beträgt das Molgewicht 75 bis 50000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20000 Dalton.

Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen oder marinen oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden.

Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois®

(Interorgana), Collapuron® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), Hydrosoy® (Croda), Hydrolupin® (Croda), Hydrosesame® (Croda), Hydrotritium® (Croda) und Crotein® (Croda) erhältlich.

Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre alle isomeren Formen, wie cis – trans – Isomere, Diastereomere und chirale Isomere.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung aus mehreren Proteinhydrolysaten (P) einzusetzen.

Die Proteinhydrolysate (P) sind in den Mitteln in Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 Gew.% bis zu 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 Gew.% bis zu 5 Gew.% enthalten.

Hinsichtlich der Art, gemäß welcher der erfindungsgemäße Wirkstoffkomplex auf die keratinische Faser, insbesondere das menschliche Haar, aufgebracht wird, bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emulsionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 – 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 5 und 11, wobei Werte von 6 bis 10 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische

Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

Auf dem Haar verbleibende Zubereitungen haben sich als wirksam erwiesen und können daher bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre darstellen. Unter auf dem Haar verbleibend werden erfindungsgemäß solche Zubereitungen verstanden, die nicht im Rahmen der Behandlung nach einem Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu einer Stunde mit Hilfe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wieder aus dem Haar ausgespült werden. Vielmehr verbleiben die Zubereitungen bis zur nächsten Haarwäsche, d.h. in der Regel mehr als 12 Stunden, auf dem Haar.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Zubereitungen als Haarkur oder Haar-Conditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; sie können jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen werden. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Strukturschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln aber beispielsweise auch um reinigende Mittel wie Shampoos, pflegende Mittel wie Spülungen, festigende Mittel wie Haarfestiger, Schaumfestiger, Styling Gels und Fönwellen, dauerhafte Verformungsmittel wie Dauerwell- und Fixiermittel, haarfarbverändernde Mittel wie Tönungen, Blondierungen und oxidative Färbungen, sowie insbesondere im Rahmen eines Dauerwellverfahrens oder Färbverfahrens eingesetzte Vorbehandlungsmittel oder Nachspülungen handeln.

Der erfindungsgemäße Wirkstoffkomplex (A) kann dabei prinzipiell direkt dem Färbemittel, dem Wellmittel oder der Fixierung zugegeben werden. Das Aufbringen des Wirkstoffkomplexes auf die keratinische Faser kann aber auch in einem getrennten Schritt, entweder vor oder im Anschluß an den eigentlichen Färbe- oder Wellvorgang erfolgen. Auch getrennte Behandlungen, gegebenenfalls auch Tage oder Wochen vor

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,
- Fettalkohole, insbesondere lineare und/oder gesättigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen,
- Monoester von C₈ bis C₃₀ - Fettsäuren mit Alkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- konditionierende Wirkstoffe wie Paraffinöle, pflanzliche Öle, z. B. Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl sowie
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

48

- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. die oben genannte Monographie von K. H. Schrader verwiesen.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann es bevorzugt sein, den Wirkstoffkomplex (A) direkt in Färbe- oder Tönungsmittel einzuarbeiten, das bedeutet, den erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplex (A) in Kombination mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten einzusetzen.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ (B1) werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-

Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ (B2) werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcin-monomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin,

1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,

- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin, Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als

Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin sowie N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere α -Aminocarbonsäuren und ω -Aminocarbonsäuren. Unter den α -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe und die Vorstufen naturalogener Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von ω -Aminosäuren wie ω -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme verwendet werden, die Elektronen aus geeigneten Entwickler-komponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

53

Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass keratinische Fasern, die mit Zubereitungen gefärbt wurden, die Sericin und Fibroin und/oder deren Derivaten in Kombination mit speziellen Polymeren enthalten, signifikant gesteigerte Eigenschaften aufweisen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger

- mindestens ein Farbstoffvorprodukt (FV),
 - einen Wirkstoffkomplex (A), bestehend
 - o aus einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericinhydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - o einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus, sowie
 - ein amphoter Polymer (AP)
- enthalten.

Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Der erfindungsgemäße Kombination aus Wirkstoffkomplex (A) und amphoterem Polymer (AP) verbessert signifikant die zuvor dargestellten wesentlichen inneren und äußeren Strukturmerkmale und die Festigkeit sowie die Elastizität von menschlichen Haaren.

Hinsichtlich der detaillierten Angaben zum Wirkstoffkomplex (A) sei an dieser Stelle auf die weiter oben gemachten Aussagen verwiesen.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln ist der Wirkstoffkomplex (A) in Mengen von 0,001 – 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel enthalten. Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 1 Gew.-%, sind ganz besonders bevorzugt.

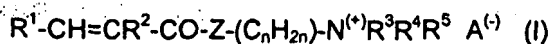
Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Mittel neben dem Wirkstoffkomplexes (A) mindestens ein amphoter Polymer (AP) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden erfindungsgemäß sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder $\text{SO}_3\text{H-}$ Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO^- oder -SO_3^- -Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefasst, die -COOH- oder $\text{SO}_3\text{H-}$ Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amphopolymer sind beispielsweise die unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältlichen Handelsprodukte der Firma National Starch. Als typische Vertreter seien die Copolymeren aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern genannt, die die INCI-Bezeichnung Octylacrylamid / Acrylates / Butylaminoethylmethacrylat Copolymer tragen. In diese Gruppe fallen beispielsweise die Handelsprodukte Amphomer[®] 028-4910 sowie Amphomer[®] LV 71. Ferner sei noch das Handelsprodukt Amphomer[®] HC (INCI-Bezeichnung: Acrylates / Octylacrylamide Copolymer) genannt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

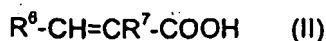
Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

(a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $\text{A}^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

(b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind. Weiterhin können die Monomeren des Typs (a) bevorzugt sein, bei denen Z für eine NH-Gruppe steht. Ferner steht das Anion $A^{(-)}$ bei den Monomeren des Typs (a) bevorzugt für ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion; Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die amphoteren Polymere werden in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%. Die Mengenangaben sind jeweils bezogen auf die Färbezubereitung, d.h. gegebenenfalls auf die Mischung aus der eigentlichen Färbecreme und der Pflegekomponente, ohne die gegebenenfalls eingesetzte Oxidationsmittelzubereitung.

Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Färbemitteln einsetzbaren weiteren Farbstoffvorprodukte (FV) unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können als Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und/oder Kuppler-Typ, und
 - Vorstufen naturalogischer Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate,
- sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein Farbstoffvorprodukt vom Entwickler- und/oder Kupplertyp.

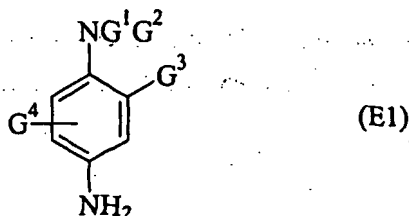
Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

56

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1).



wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- G² steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- G³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Acetylaminooalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Mesylaminooalkoxyrest oder einen C₁- bis C₄-Carbamoylaminooalkoxyrest;
- G⁴ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest oder
- wenn G³ und G⁴ in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω-Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C₁- bis C₄-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C₁- bis C₄-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin

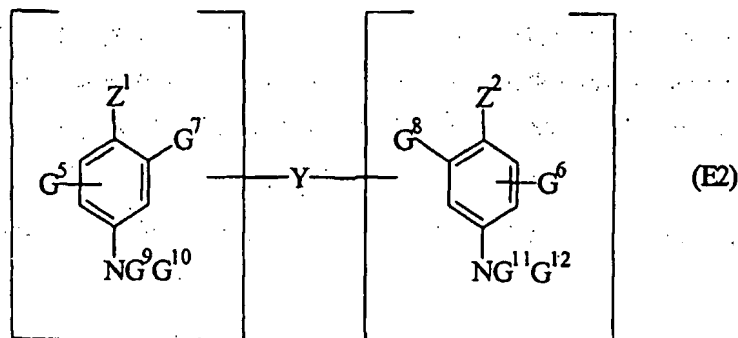
können als bevorzugte Beispiele für eine C₁- bis C₄-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Eine besonders bevorzugte C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylgruppe ist die 1,2-Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (E1) sind insbesondere die Aminogruppen, C₁- bis C₄-Monoalkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Dialkylaminogruppen, C₁- bis C₄-Trialkylammoniumgruppen, C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenylendiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(α,β-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2 -Rest, der gegebenenfalls durch einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, durch einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,

- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder C_1 - bis C_8 -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,

- G^5 und G^6 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,

- G^7 , G^8 , G^9 , G^{10} , G^{11} und G^{12} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest,

mit den Maßgaben, dass

- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und

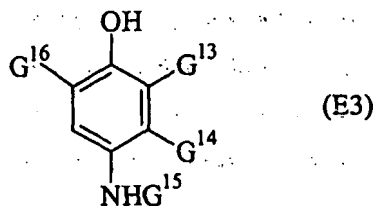
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,3-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-propan-2-ol, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

G^{13} steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Monhydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen (C_1 - bis C_4)-Alkoxy-(C_1 - bis C_4)-alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C_1 -

bis C₄)-alkylaminorest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁- bis C₄-Hydroxyalkyl-(C₁-bis C₄)-aminoalkylrest oder einen (Di-C₁- bis C₄-Alkylamino)-(C₁- bis C₄)-alkylrest, und

- G¹⁴ steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁- bis C₄)-Alkoxy-(C₁- bis C₄)-alkylrest, einen C₁- bis C₄-Aminoalkylrest oder einen C₁- bis C₄-Cyanoalkylrest,

- G¹⁵ steht für Wasserstoff, einen C₁- bis C₄-Alkylrest, einen C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und

- G¹⁶ steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(α -hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β -hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(α,β -dihydroxyethyl)-phenol und 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)-amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β -Methoxyethyl)-amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

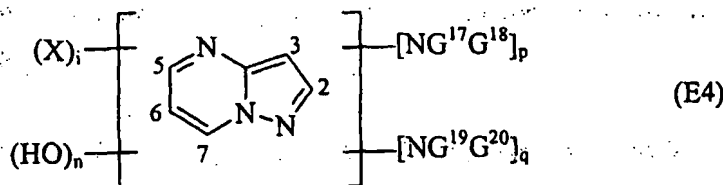
Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740 931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(β -aminoethyl)-amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-(β -hydroxyethyl)-amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

62



wobei:

- G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkoxy- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkylamino- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -[Hydroxyalkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkylrest, einen C_2 - bis C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen C_1 - bis C_4 -Aminoalkylrest, einen $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -Alkylamino- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkylrest, einen Di- $[(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -alkyl]- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C_1 - bis C_4 -Hydroxyalkyl- oder einen Di- $(\text{C}_1$ - bis $\text{C}_4)$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder Di- $(\text{C}_1$ - bis C_4 -hydroxyalkyl)-aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,

- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

mit der Maßgabe, dass

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$ und $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$ belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen $\text{NG}^{17}\text{G}^{18}$ (oder $\text{NG}^{19}\text{G}^{20}$) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

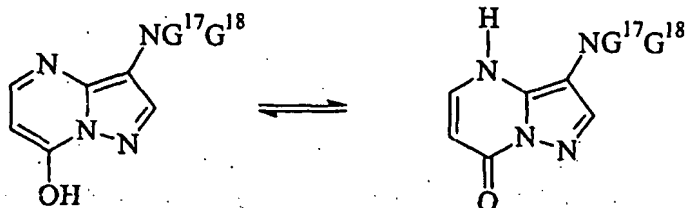
Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

63

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomeres Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

64

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens eine Kupplerkomponente.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,

- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

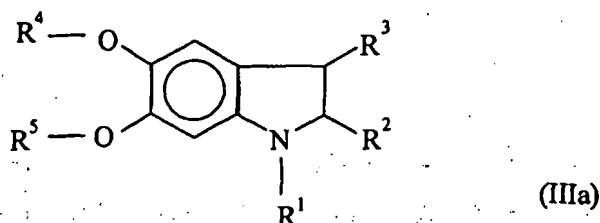
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Färbemittel als Farbstoffvorprodukt (FV) mindestens eine Vorstufe eines naturalogenen Farbstoffs. Als Vorstufen naturalogener Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

66

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIIa),



in der unabhängig voneinander

- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxy-alkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und
- R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen, sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbon-säure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

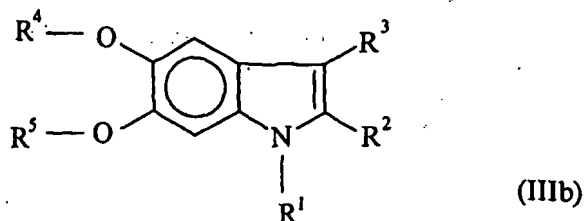
Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIb),

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

67



in der unabhängig voneinander

- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₁-C₄-Hydroxyalkylgruppe,
- R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
- R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und
- R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Indolin- oder Indolderivat in Färbemitteln in Kombination mit mindestens einer

Aminosäure oder einem Oligopeptid einzusetzen. Die Aminosäure ist vorteilhafterweise eine α -Aminosäure; ganz besonders bevorzugte α -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin, Serin und Histidin, insbesondere Arginin.

Neben den erfindungsgemäßen Farbstoffvorprodukten (FV) können die erfindungsgemäßen Färbemittel in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zur Nuancierung einen oder mehrere direktziehende Farbstoffe enthalten. Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, Acid Yellow 1, Acid Yellow 10, Acid Yellow 23, Acid Yellow 36, HC Orange 1, Disperse Orange 3, Acid Orange 7, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, Acid Red 33, Acid Red 52, HC Red BN, Pigment Red 57:1, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Acid Blue 7, Acid Green 50, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 1, und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle

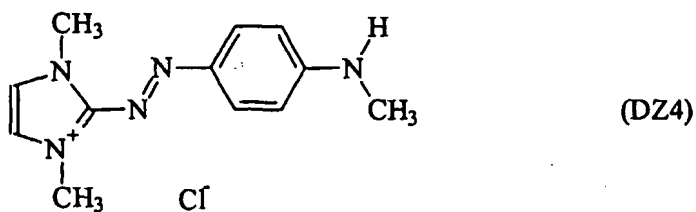
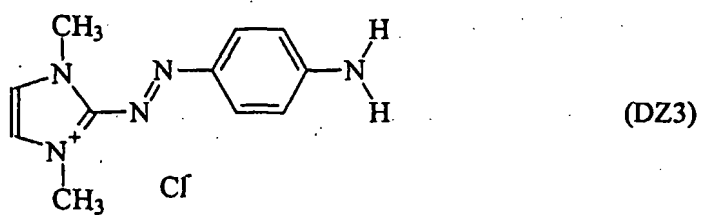
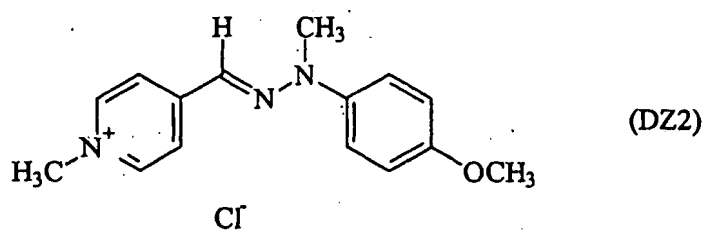
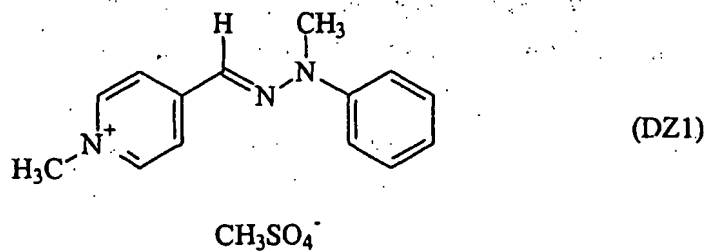
WO 2004/024176

PCT/EP2003/099248

69

explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

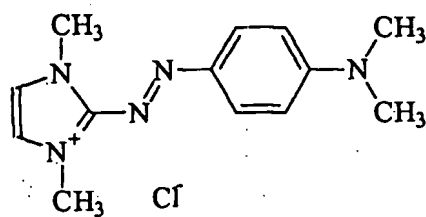
Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



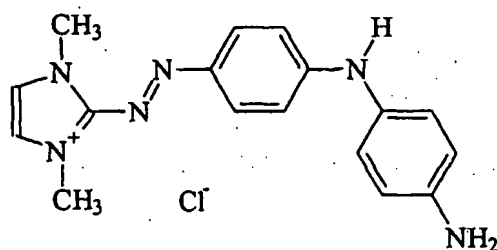
WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

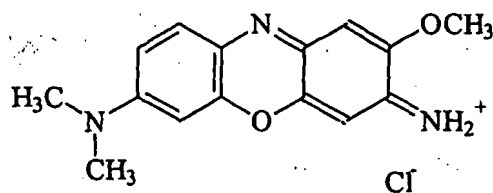
70



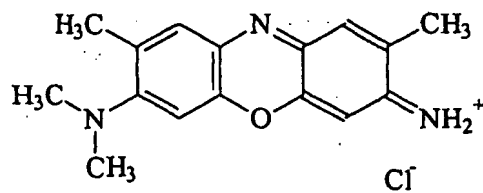
(DZ5)



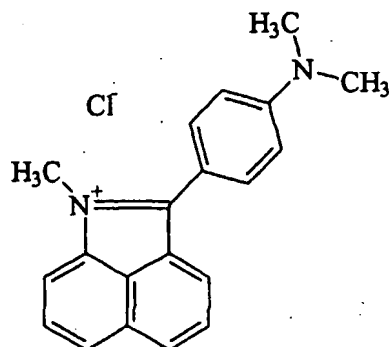
(DZ6)



(DZ7)



(DZ8)



(DZ9)

Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5), die auch unter den Bezeichnungen Basic Yellow 87, Basic Orange 31 und Basic Red 51 bekannt sind, sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind erfindungsgemäß ebenfalls ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Es ist nicht erforderlich, dass die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch

zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Hinsichtlich der erfindungsgemäß bevorzugten Tenside sei an dieser Stelle ebenfalls auf die vorherigen Ausführungen verwiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung enthalten die Mittel mindestens ein Reduktionsmittel. Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugte Reduktionsmittel sind Sulfite, Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, Thiole, Thioglykolsäure und deren Derivate, Natriumthionit, Alkalimetallcitrat-salze und N-Acetyl-L-Cystein. Ganz besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Sulfite, insbesondere Natriumsulfit, Alkalimetallcitrat-salze, insbesondere Natriumcitrat, und N-Acetyl-L-Cystein. N-Acetyl-L-Cystein und Natriumsulfit sind ganz besonders bevorzugte Reduktionsmittel.

Ferner können die erfindungsgemäßen Färbemittel weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise

- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylamino-ethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazolium-methochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

73

- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdom, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine und Harnstoffe,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Antikorrosiva wie gegebenenfalls hydratisierte SiO₂-Verbindungen
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel, enthalten.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die zuvor gemachten Ausführungen sowie die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zweikomponentenmittel zur Färbung keratinischer Fasern, bestehend aus

- einer ersten Komponente (K1), enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt (FV), und
- einer zweiten Komponente (K2), enthaltend mindestens einen Wirkstoffkomplex (A), bestehend
 - o aus einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericin-hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - o einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus,

wobei mindestens eine der beiden Komponenten mindestens ein amphoter Polymer (AP) enthält.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung enthalten beide Komponenten (K1) und (K2) mindestens ein amphoter Polymer (AP). Es kann dabei ganz besonders bevorzugt sein, wenn die Komponenten (K1) und (K2) das gleiche amphotere Polymer (AP) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponentenmittel werden unmittelbar vor der Anwendung zu einer gebrauchsfertigen Anwendungszubereitung vereinigt, welche anschließend auf das Haar aufgetragen wird.

Die eigentliche oxidative Färbung der Fasern kann im Rahmen dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung mit Luftsauerstoff erfolgen.

Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Dreikomponentenmittel zur Färbung keratinischer Fasern, bestehend aus

- einer ersten Komponente (K1), enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt (FV),
 - einer zweiten Komponente (K2), enthaltend mindestens einen Wirkstoffkomplex (A), bestehend
 - o aus einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericin-hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - o einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus, und
 - einer dritten Komponente (K3), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel,
- wobei mindestens eine der beiden Komponenten (K1) oder (K2) mindestens ein amphoter Polymer (AP) enthält.

Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Im Rahmen dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung wird das gebrauchsfertige Produkt durch Mischung der drei Komponenten unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar erhalten.

Soll in Rahmen der Färbung der Fasern eine extreme Aufhellung der natürlichen Färbung der keratinischen Fasern erfolgen, so wird der Anwendungszubereitung aus Färbecreme und Oxidationsmittelzubereitung (üblicherweise Wasserstoffperoxidlösung) ein sogenannter Booster zugesetzt. Diese meist pulverförmig formulierten Mittel enthalten üblicherweise als wichtige Komponente eine feste Peroxoverbindung. Die Auswahl dieser Peroxoverbindung unterliegt prinzipiell keinen Beschränkungen; übliche, dem Fachmann bekannte Peroxoverbindungen sind beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumperoxidphosphat, Percarbonate wie Magnesiumpercarbonat, Peroxide wie Bariumperoxid sowie Perborate, Harnstoffperoxid und Melaminperoxid. Unter diesen Peroxoverbindungen, die auch in Kombination eingesetzt werden können, sind erfindungsgemäß die anorganischen Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Peroxidisulfate, insbesondere Kombinationen aus mindestens zwei Peroxidisulfaten. In letzter Zeit wurden aber auch Verfahren entwickelt, bei denen an Stelle der Peroxoverbindungen spezielle Ammoniumsalze und Salzkombinationen eingesetzt wurden. Es sei an dieser Stelle explizit auf die EP-609 796A2 und die DE-196 30 453A1 verwiesen.

Erfindungsgemäß kann das Färbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufgebracht werden, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Metallionen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme.

Geeignete Metallionen sind beispielsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} . Besonders geeignet sind dabei Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes oder in Form einer Komplexverbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoffvorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder in

situ geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

- Pyranose-Oxidase und z.B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

Die erfindungsgemäßen Mittel/Komponenten enthalten die Wirkstoffe bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Zubereitungen pulverförmig oder auch Tabletten-förmig zu formulieren.

Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethylidiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Das jeweils entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar

entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten aber auch ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Ein fünfter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, wobei eines der erfindungsgemäßen Mittel auf die Fasern aufgetragen, dort für eine Einwirkzeit belassen und anschließend abgespült wird.

Ein sechster Gegenstand der Erfindung sind kosmetische Mittel enthaltend:

- a. den Wirkstoffkomplex (A)
- b. und eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Tenside (E) und/oder der Polymere (G).

Bezüglich weiterer Komponenten dieser Mittel wird auf das oben gesagte verwiesen.

Ein siebter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Haut oder Haar, bei dem ein Mittel mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoffkomplex (A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet auf die Fasern aufgetragen wird, wobei das Mittel gewünschtenfalls nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

78

Beispiele

Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile.

1 Wirkungsnachweis

Zur Durchführung der Vergleichsversuche wurden die Haare der Probanden mittig gescheitelt. Auf jede Kopfhälfte wurden 5 – 7 ml der jeweiligen Wirkstofflösungen ins Handtuch-feuchte, das heißt leicht nasse Haar, gegeben und einmassiert. Die Produkte der Tabelle 1 wurden im Halbseitentest an vier Modellen mit jeweils unterschiedlicher Haarqualität durch je vier geschulte Experten geprüft und beurteilt. Als Kriterien wurden zur Beurteilung herangezogen die Naßkämmbarkeit, die Trockenkämmbarkeit, der Griff im nassen Haar, der Griff im trockenen Haar, das Volumen sowie der Haarglanz.

Tabelle 1: Rezepturen des Vergleichstestes:

	Erfindung (E) in % AS	Vergleich 1 (V1) in % AS	Vergleich 2 (V2) in % AS
Promois Silk 1000 (ca. 6,5 % Fibroinhydrolysat als Trockenrückstand im Rohstoff bestimmt, Fa. Interorgana)	0,029	---	0,04
Sericin (ca 5,7 % Sericin als Trockenrückstand im Rohstoff bestimmt, Pentapharm)	0,009	0,04	---
Wasser	ad 100		
Gesamtmenge an Wirkstoff	0,038	0,04	0,04
Gewichtsverhältnis Sericin im Wirkstoffkomplex	24%	100%	0%

Die Ergebnisse sind Tabelle 2 zusammengefasst. Als Fazit zeigt sich deutlich, dass eine Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe A1 und A2 zum Wirkstoffkomplex A

eine deutliche synergistische Steigerung der Wirkung im Vergleich zu den in bezug auf die wirksame Aktivsubstanz in gleicher Menge eingesetzten Einzelrohstoffe ergibt.

Tabelle 2: Ergebnisse des Halbseitentestes:

	E gegen V1 bzw. V2
Kämmbarkeit naß	Besser
Kämmbarkeit trocken	Besser
Griff naß	Besser
Griff trocken	Besser
Glanz	Besser
Volumen	Besser

2 Anwendungsbeispiele

2.1 Haarspülung

Eumulgin® B2 ¹	0,3
Cetyl/Stearylalkohol	3,3
Sericin	0,3
Promois® Silk – 1000	0,7
Isopropylmyristat	0,5
Lamesoft® PO 65 ⁴	0,5
Dehyquart® A-CA ²	2,0
Salcare® SC 96 ⁵	1,0
Citronensäure	0,4
Gluadin® ⁶⁶ W40	2,0
Pyridoxin	1,0
Weinsäure	0,7
Phenonip ⁶⁸	0,8
Wasser	ad 100

¹ Cetylstearylalkohol + 20 EO (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)

² Trimethylhexadecylammoniumchlorid ca. 25% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Cetrimonium Chloride) (COGNIS)

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

80

3. Hydroxybenzoesäuremethylester-Hydroxybenzoesäureethylester-Hydroxybenzoesäurepropylester-Hydroxybenzoesäurebutylester-Phenoxyethanol-Gemisch (ca. 28 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben) (NIPA)
4. Gemisch aus Alkylpolyglycosid und Fettsäuremonoglycerid (INCI-Bezeichnung: Coco-Glucoside (and) Glyceryl Oleate)
5. N,N,N-Trimethyl-2[(methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-Ethanaminiumchlorid-Homopolymer (50 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-37 (and) Propylenglycol Dicaprilate Dicaprate (and) PPG-1 Trideceth-6) (ALLIED COLLOIDS)
6. Weizenproteinhydrolysat ca. 40% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

81

2.2 Haarspülung

Eumulgin® B2	0,3
Cetyl/Stearylalkohol	3,3
Isopropylmyristat	0,5
Paraffinöl perliquidum 15 cSt. DAB 9	0,3
Dehyquart® L 80 ⁷	0,4
Lamesoft® PO 65	1,5
Cosmedia Guar® C 261 ⁸	1,5
Promois® Milk-CAQ ⁹	3,0
Citronensäure	0,4
Potassium Cocoyl Hydrolyzed Silk	2,0
Hexapeptide-2	0,3
Poly-L-serin	0,5
Phenonip®	0,8
Wasser	ad 100

⁷ Bis(cocoylethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat (ca. 76 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Dicocoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfat, Propylene Glycol) (COGNIS)

⁸ Guarhydroxypropyltrimethylammonium Chlorid; INCI-Bezeichnung: Guar Hydroxypropyl Trimonium Chloride (COGNIS)

⁹ INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein (SEIWA KASEI)

2.3 Haarkur

Dehyquart® F75 ¹⁰	4,0
Cetyl/Stearylalkohol	4,0
Paraffinöl perliquidum 15 cSt DAB 9	1,5
Dehyquart® A-CA	4,0
Lamesoft® PO 65	1,0
Salcare® SC 96	1,5
Sericin	0,1
Promois® Silk 1000	0,4

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

82

D/L-Isoleucin	2,5
Glyoxylsäure	0,5
Amisafe-LMA-60 ^{®11}	1,0
Gluadin [®] W 20 ¹²	3,0
Germall [®] 115 ¹³	1,0
Citronensäure	0,15
Phenonip [®]	0,8
Wasser	ad 100

^{10.} Fettalkohole-Methyltriethanolammoniummethysulfatdialkylester-Gemisch (INCI-Bezeichnung: Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate, Cetearyl Alcohol) (COGNIS)

^{11.} INCI-Bezeichnung Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl (Ajinomoto)

^{12.} Weizenproteinhydrolysat (20 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Aqua (and) Hydrolyzed Wheat Protein (and) Sodium Benzoate (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Propylparaben) (COGNIS)

^{13.} INCI-Bezeichnung: Imidazolidinyl Urea (Sutton Laboratories)

2.4 Haarkur

Dehyquat [®] L80	2,0
Cetyl/Stearylalkohol	6,0
Paraffinöl perliquidum 15 cSt DAB 9	2,0
Rewoquat [®] W 75 ¹⁴	2,0
Cosmedia Guar [®] C261	0,5
Lamesoft [®] PO 65	0,5
Sepigel [®] 305 ¹⁵	3,5
Honeyquat [®] 50 ¹⁶	1,0
Gluadin [®] WQ	2,5
Gluadin [®] W 20	3,0
Hydrolyzed Sericin	0,8
L-Glycin	0,4
L-Alanyl-L-prolin	1,0
L-Tyrosin	0,2
Citronensäure	0,15

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

83

Phenonip® 0,8

Wasser ad 100

14. 1-Methyl-2-nortalgalkyl-3-talgfettsäureamidoethylimidazolinium-methosulfat (ca. 75 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Quaternium-27, Propylene Glycol) (WITCO)
15. Copolymer aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (INCI-Bezeichnung: Polyacrylamide (and) C₁₃-C₁₄ Isoparaffin (and) Laureth-7) (SEPPIC)
16. INCI – Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Honey (BROOKS)

2.5 Haarkur

Dehyquart® F75 0,3

Salcare® SC 96 5,0

Gluadin® WQ 1,5

Lamesoft® PO 65 0,5

Dow Corning® 200 Fluid, 5 cSt.¹⁷ 1,5

Gafquat® 755N¹⁸ 1,5

Poly-D/L-alanin 1,5

Serin 0,1

Glycinmethylester 0,5

Tyrosinmethylester 0,2

Sericin 0,2

Biodocarb®¹⁹ 0,02

Parfümöl 0,25

Wasser ad 100

17. Polydimethylsiloxan (INCI-Bezeichnung: Dimethicone) (DOW CORNING)

18. Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert (19 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-11) (GAF)

19. 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamate (INCI-Bezeichnung: Iodopropynyl Butylcarbamate) (MILKER & GRÜNING)

2.6 Haarkur

Sepigel® 305 5,0

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

84

Dow Corning® Q2-5220 ²⁰	1,5
Promois® Milk Q ²¹	3,0
Lamesoft® PO 65	0,5
Polymer P1 entsprechend DE 3929173	0,6
Genamin® DSAC ²²	0,3
D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid	1,8
Hydrolyzed Sericin	0,5
Promois® Silk 1000	1,0
Phenonip®	0,8
Parfümöl	0,25
Wasser	ad 100

- ²⁰. Silicon-Glykol-Copolymer (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol) (DOW CORNING)
- ²¹. INCI-Bezeichnung Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein ca. 30% Aktivsubstanz (SEIWA KASEI)
- ²². Dimethyldistearylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Distearylidmonium Chloride) (CLARIANT)

2.7 Shampoo

Texapon® NSO ²³	40,0
Dehyton® G ²⁴	6,0
Polymer JR 400 ²⁵	0,5
Cetiol® HE ²⁶	0,5
Ajidew® NL 50 ²⁷	1,0
Lamesoft® PO 65	3,0
Sericin	0,8
Promois® Silk 1000	2,0
Gluadin® WQT ²⁸	2,5
Gluadin® W 20	0,5
Panthenol (50%)	0,3
Casein	2,0
Vitamin E	0,1
Vitamin H	0,1
Glutaminsäure	0,2

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

85

Citronensäure	0,5
Natriumbenzoat	0,5
Parfüm	0,4
NaCl	0,5
Wasser	ad 100

23. Natriumlaurylethersulfat ca. 28% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

24. INCI – Bezeichnung: Sodium Cocoamphoacetate, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser) (COGNIS)

25. quaternierte Hydroxyethylcellulose (INCI – Bezeichnung: Polyquaternium-10) (UNION CARBIDE)

26. Polyol-Fettsäure-Ester (INCI – Bezeichnung: PEG-7 Glyceryl Cocoate) (COGNIS)

27. Natrium-Salz der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure (50% Aktivsubstanz: INCI-Bezeichnung: Sodium PCA) (AJINOMOTO)

28. INCI-Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein (COGNIS)

2.8 Shampoo

Texapon® NSO	43,0
Dehyton® K ²⁹	10,0
Plantacare® 1200 UP ³⁰	4,0
Lamesoft® PO 65	2,5
Euperlan® PK 3000 ³¹	1,6
Arquad® 316 ³²	0,8
Polymer JR® 400	0,3
Gluadin® WQ	4,0
Lauryldimoponium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk	3,0
Sodium Lauroyl Hydrolyzed Silk	3,0
Sericin	10,0
Milchsäure	0,5
Hydrolupin® AA ³³	0,5
Äpfelsäure	0,5
Glucamate® DOE 120 ³³	0,5
Natriumchlorid	0,2
Wasser	ad 100

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

86

29. INCI – Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine ca. 30% Aktivsubstanz (COGNIS)
30. C 12 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Lauryl Glucoside) (COGNIS)
31. Flüssige Dispersion von perglanzgebenden Substanzen und Amphotensid (ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (COGNIS)
32. Tri-C₁₆-alkylmethylammoniumchlorid (AKZO)
33. Aminosäuremischung erhalten durch Totalhydrolyse von Lupinenprotein, (INCI – Bezeichnung Lupine Amino Acids) (CRODA)
34. ethoxyliertes Methylglucosid-dioleat (CTFA-Bezeichnung: PEG-120 Methyl Glucose Dioleate) (AMERCHOL)

2.9 Shampoo

Texapon [®] N 70 ³⁵	21,0
Plantacare [®] 1200 UP	8,0
Lamesoft [®] PO 65	3,0
Gluadin [®] WQ	1,5
Promois [®] Silk 1000	15,0
Sericin	10,0
Cutina [®] EGMS ³⁶	0,6
Honeyquat [®] 50	2,0
Ajidew [®] NL 50	2,8
Antil [®] 141 ³⁷	1,3
Crolastin ^{®38}	1,0
Natriumchlorid	0,2
Magnesiumhydroxid	ad pH 4,5
Wasser	ad 100

35. Natriumlaurylethersulfat mit 2 Mol EO ca. 70% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)
36. Ethylenglykolmonostearat (ca. 25-35% Monoester, 60-70% Diester; INCI:Bezeichnung: Glycol Stearate) (COGNIS)
37. Polyoxyethylen-propylenglykoldioleat (40 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Propylene Glycol (and) PEG-55 Propylene Glycol Oleate) (GOLDSCHMIDT)

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

87

38. Elastinhydrolysat (INCI – Bezeichnung: Hydrolyzed Elastin) (CRODA)

2.10 Shampoo

Texapon® K 14 S ³⁸	50,0
Dehyton® K	10,0
Plantacare® 818 UP ⁴⁰	4,5
Lamesoft® PO 65	2,0
Potassium Cocoyl Hydrolyzed Silk	5,0
Palmitoyl Pentapeptide-2	2,5
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
Cutina® AGS ⁴¹	2,0
D-Panthenol	0,5
Glucose	1,0
Hydrosesame® AA ⁴²	0,8
Salicylsäure	0,4
Natriumchlorid	0,5
Gluadin® WQ	2,0
Wasser	ad 100

39. Natriumlaurylmyristylethersulfat ca 28% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate) (COGNIS)

40. C 8 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI – Bezeichnung: Coco Glucoside) (COGNIS)

41. Ethylenglykolstearat (ca. 5-15% Monoester, 85-95% Diester; INCI - Bezeichnung: Glycol Distearate) (COGNIS)

42. INCI – Bezeichnung: Water (and) Sesame Amino Acids (CRODA)

2.11 Haarkur

Celquat® L 200 ⁴³	0,6
Luviskol® K30 ⁴⁴	0,2
D-Panthenol	0,5
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
Dehyquat® A-CA	1,0
Lamesoft® PO 65	0,5

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

88

Hydrosoy® 2000 ⁴⁵	1,0
Asparaginsäure	0,3
Acetyl Hexapeptide-3	2,0
Promois® Silk 1000	5,0
Gluadin® W 40	1,0
Natrosol® 250 HR ⁴⁶	1,1
Gluadin® WQ	2,0
Wasser	ad 100

⁴³. quaterniertes Cellulose-Derivat (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium-4) (DELFT NATIONAL)

⁴⁴. Polyvinylpyrrolidon (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)

⁴⁵. Proteinhydrolysat aus Soja (INCI – Bezeichnung: Hydrolyzed Soy Protein) (CRODA)

⁴⁶. Hydroxyethylcellulose (AQUALON)

2.12 Färbecreme

C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol	1,2
Lanette® O ⁴⁷	4,0
Eumulgin® B 2	0,8
Cutina® KD 16 ⁴⁸	2,0
Lamesoft® PO 65	4,0
Natriumsulfit	0,5
L(+)-Ascorbinsäure	0,5
Ammoniumsulfat	0,5
1,2-Propylenglykol	1,2
Polymer JR® 400	0,3
p-Aminophenol	0,35
p-Toluyldiamin	0,85
2-Methylresorcin	0,14
6-Methyl-m-aminophenol	0,42
Cetiol® OE ⁴⁹	0,5
Honeyquat® 50	1,0
Ajidew® NL 50	1,2
Gluadin® WQ	1,0
Crosilk Liquid ⁸⁵⁰	0,5

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

89

Promois® Silk 1000	0,5
Sericin	0,3
Ammoniak	1,5
Wasser	ad 100

47. Cetylstearylalkohol (INCI – Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (COGNIS)
48. Selbstemulgierendes Gemisch aus Mono- / Diglyceriden höherer gesättigter Fettsäuren mit Kaliumstearat (INCI – Bezeichnung: Glyceryl Stearate SE) (COGNIS)
49. Di-n-octylether (INCI – Bezeichnung: Dicaprylyl Ether) (COGNIS)
50. Mischung aus Aminosäuren gewonnen durch Totalhydrolyse von Seidenprotein (INCI – Bezeichnung: Silk Amino Acids) (CRODA)

2.13 Entwicklerdispersion für Färbecreme 2.12

Texapon® NSO	2,1
Wasserstoffperoxid (50%ig)	12,0
Turpinal® SL ⁵¹	1,7
Latekoll® D ⁵²	12,0
Lamesoft® PO 65	2,0
Gluadin® WQ	0,3
Salcare® SC 96	1,0
Asparaginsäure	0,1
Sericin	0,2
Promois® Silk 1000	0,4
Crolastin®	0,8
Wasser	ad 100

51. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Etidronic Acid) (COGNIS)
52. Acrylester-Methacrylsäure-Copolymer (25 % Aktivsubstanz) (BASF)

2.14 Tönungsshampoo

Texapon® N 70	14,0
Dehyton® K	10,0
Akypo® RLM 45 NV ⁵³	14,7
Plantacare® 1200 UP	4,0

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

90

Lamesoft® PO 65	3,0
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,3
Cremophor® RH 40 ⁵⁴	0,8
Poly-L-Serin	0,3
Hydrolyzed Sericin	0,3
Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk	3,0
Benzoessäure	0,3
Poly-L-Prolin	0,3
Farbstoff C.I. 12 719	0,02
Farbstoff C.I. 12 251	0,02
Farbstoff C.I. 12 250	0,04
Farbstoff C.I. 56.059	0,03
Konservierung	0,25
Parfümöl	q.s.
Eutanol® G ⁵⁵	0,3
Gluadin® WQ	1,0
Honeyquat® 50	1,0
Salcare® SC 96	0,5
Wasser	ad 100

- ⁵³. Laurylalkohol+4,5 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (20,4 % Aktivsubstanz) (CHEM-Y)
- ⁵⁴. Rizinus-Öl, hydriert + 45 Ethylenoxid (INCI - Bezeichnung: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil) (BASF)
- ⁵⁵. 2-Octyldodecanol (Guerbet-Alkohol) (INCI - Bezeichnung: Octyldodecanol) (COGNIS)

2.15 Cremedauerwelle

Wellcreme

Plantacare® 810 UP ⁵⁶	5,0
Thioglykolsäure	8,0
Turpinal® SL	0,5
Ammoniak (25%ig)	7,3
Ammoniumcarbonat	3,0
Cetyl/Stearyl-Alkohol	5,0

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

91

Lamesoft® PO 65	0,5
Guerbet-Alkohol	4,0
Salcare® SC 96	3,0
Gluadin® WQ	2,0
Hydrolyzed Sericin	0,3
Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk	1,0
Glutarsäure	0,2
Hydrotriticum® 2000 ⁵⁷	0,5
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

⁵⁶. C₈-C₁₀-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,6 (ca. 60% Aktivsubstanz)
(COGNIS)

⁵⁷. Weizenproteinhydrolysat (INCI – Bezeichnung: Hydrolyzed Wheat Protein) (CRODA)

2.16 Fixierlösung

Plantacare® 810 UP	5,0
gehärtetes Rizinusöl	2,0
Lamesoft® PO 65	1,0
Kaliumbromat	3,5
Nitrilotriessigsäure	0,3
Zitronensäure	0,2
Merquat® 550 ⁵⁸	0,5
Hydagen® HCMF ⁵⁹	0,5
Weinsäure	0,5
Gluadin® WQ	0,5
Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids	0,3
Hydrolyzed Sericin	0,1
D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid	0,3
Parfümöl	q.s.
Wasser	ad 100

⁵⁸. Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer (8 % Aktivsubstanz; INCI -
Bezeichnung: Polyquarternium 7) (MOBIL OIL)

59. Chitosan Pulver (INCI – Bezeichnung: Chitosan) (COGNIS)

3 Weitere Vergleichsversuche3.1 Herstellung der Rezepturen

Es wurden die folgenden Rezepturen hergestellt:

3.1.1 Pflegekomponente mit Seidenproteinen

Rohstoff	Menge in Gew.- %
Sericin	4,4
Promois® Silk 1000	7,2
D&C Red 33 ⁶⁰	q.s.
D&C Yellow 10 ⁶¹	q.s.
Ascorbinsäure	0,2
Natriumsulfit	0,2
Natriumbenzoat	0,3
Natriumsalicylat	0,3
Natrosol® 250HR	1,2
Wässrige KOH-Lösung (50%ig)	0,2
Zitronensäure	ad pH 5,0
Wasser	ad 100

⁶⁰ Dinatriumsalz der 5-Amino-4-hydroxy-3-phenylazo-2,7-naphthalindisulfonsäure
(INCI-Bezeichnung: CI=17200)

⁶¹ (INCI-Bezeichnung: CI=47005 (Yellow 10))

3.1.2 Pflegekomponente mit Seidenproteinen und amphoterem Polymer

Rohstoff	Menge in Gew.- %
Sericin	4,4
Promois Silk® 1000	7,2
D&C Red 33	q.s
D&C Yellow 10	q.s
Ascorbinsäure	0,2
Natriumsulfit	0,2
Natriumbenzoat	0,3
Natriumsalicylat	0,3
Polymer W37194 ⁶²	1,25
Natrosol® 250HR	1,2
Wässrige KOH-Lösung (50%ig)	0,2
Zitronensäure	ad pH 5,0
Wasser	ad 100

⁶² ca. 20Gew.-% Aktivsubstanzengehalt in Wasser; INCI-Bezeichnung: Acrylamidopropyltrimonium Chloride/Acrylates Copolymer (Stockhausen)

3.1.3 Farbstoffzubereitung

Rohstoff	Menge in Gew.-%
Texapon® K 14 S 70 C ⁶³	2,8
Akypo Soft® 45 NV ⁶⁴	10,0
Hydrenol® D ⁶⁵	5,5
Lorol® technisch ⁶⁶	2,0
Lamesoft® PO 65	2,0
Eutanol® G	1,0
Polymer W 37194	3,75
Eumulgin® B 1 ⁶⁷	0,5
Eumulgin® B 2	0,5
p-Toluyldiamin-sulfat	0,4
m-Aminophenol	0,01
4-Chlorresorcin	0,06
2-Methylresorcin	0,02
Resorcin	0,1
Ammoniumsulfat	0,7
Ascorbinsäure	0,4
Natriumsulfit	0,5
Turpinal® SL	0,2
Parfümöl	0,3
Wasserglas 40/42 ⁶⁸	0,5
Wasser	ad 100
Wässrige NH ₄ OH-Lösung	ad pH 10,5

⁶³ Laurylmyristylethersulfat-Natrium-Salz (ca. 68% bis 73% Aktivsubstanzzgehalt; INCI-Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate) (Cognis)

⁶⁴ Laurylalkohol-4.5-EO-Essigsäure-Natrium-Salz (mind. 21% Aktivsubstanzzgehalt; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth-6 Carboxylate) (Chem-Y)

⁶⁵ C₁₆₋₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (Cognis)

⁶⁶ C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut Alcohol) (Cognis)

⁶⁷ C₁₆₋₁₈-Fettalkohol mit ca. 12-EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-12) (Cognis)

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

95

⁶⁸ ca. 40% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Sodium Silicate) (HENKEL)

3.1.4 Oxidationsmittelzubereitung

Rohstoff	Menge in Gew.-%
Dipicolinsäure	0,1
Natrium-pyrophosphat	0,03
Turpinal [®] SL	1,5
Texapon [®] NSO F ⁶⁹	2,0
Dow Corning [®] DB 110 A ⁷⁰	0,07
Aculyn [®] 33 ⁷¹	15,0
Wasserstoffperoxid (50%ig)	12,0
Wasser	ad 100
Wässrige NH ₄ OH-Lösung	ad pH 2

⁶⁹ Laurylethersulfat-Natrium-Salz (INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate, ca. 26.5% Aktivsubstanz) (Cognis)

⁷⁰ nichtionogene Silicon Emulsion (INCI-Bezeichnung: Dimethicone, ca. 10% Aktivsubstanz) (Dow Corning)

⁷¹ Säure-enhaltendes, vernetztes Acrylcopolymer (INCI-Bezeichnung: Acrylates Copolymer, ca. 28% Aktivsubstanz) (Rohm&Haas)

3.2 Ausfärbung auf Strähnen

Die Färbecremes F1 bis F3 gemäß Tabelle 3 wurden im Verhältnis 1:1 mit der Oxidationsmittelzubereitung (siehe Punkt 3.1.4) gemischt. Jeweils 8g der resultierenden Anwendungszubereitung wurden auf 20 Naturhaarsträhnen (2g, Alkinco 6634, einfach blondiert mit Handelsprodukt Poly Blonde[®] Medium) aufgetragen und dort 30min bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wurden die Haare mit Wasser gründlich ausgespült.

Unmittelbar nach dem Ausspülen wurde die Nasskämmbarkeit der Strähnen ermittelt. Im Rahmen dieser Messungen wird der Kämmwiderstand ermittelt, das heißt, die Kraft, die erforderlich ist, um einen Messkamm durch die Haarsträhne zu ziehen. Als Referenz diente jeweils der Messwert der Strähnen vor dem Färbeprozess (0% Reduktion der Nasskämmkraft). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Färbecreme	Zusammensetzung	Reduktion der Nasskämmkraft
F1 (erfindungsgemäß)	10ml Pflegekomponente mit Seidenproteinen (Siehe Punkt 3.1.1) sowie 240ml Färbecreme (Siehe Punkt 3.1.3)	57%
F2 (erfindungsgemäß)	10ml Pflegekomponente mit Seidenproteinen und amphoterem Polymer (Siehe Punkt 3.1.2) sowie 240ml Färbecreme (Siehe Punkt 3.1.3)	69%
F3 (nicht erfindungsgemäß)	250ml Färbecreme (Siehe Punkt 3.1.3)	48%

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäßen Rezepturen mit Seidenproteinen und einem amphoterem Polymer (F1 und F2) den Vergleichsrezepturen mit amphoterem Polymer alleine (F3) hinsichtlich der Nasskämmbarkeit deutlich überlegen (höhere Reduktion der Nasskämmkraft) sind.

3.3 Ausfärbung an Testpersonen

Die erfindungsgemäßen Färbecremes F1 und F2 wurden darüber hinaus im Halbseitentest gegen die Färbecreme F3 im Haarstudio getestet. Dazu wurden die Haare von jeweils 40 Modellen zu zwei Seiten gescheitelt. Auf der einen Seite wurde die erfindungsgemäße Rezeptur (60ml F1 beziehungsweise 60ml F2 jeweils im Gemisch mit 30ml Oxidationsmittelzubereitung gemäß Punkt 3.1.4) und auf der anderen Seite die Vergleichsrezeptur (60ml F3 im Gemisch mit 60ml Oxidationsmittelzubereitung gemäß Punkt 3.1.4) aufgetragen. Ansonsten wurden die Haare der Testpersonen identisch behandelt. Die Ausfärbung erfolgte für 30 min bei Raumtemperatur. Anschließend wurden die Haare mit Wasser gründlich gespült und getrocknet. Die Beurteilung wurde

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

97

jeweils unabhängig voneinander von 3 Personen des Fachpersonals durchgeführt. Die Beurteilungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Prüfvariante	F1	F2
Nasskämmbarkeit	++	++
Avivage	+	++
Trockenkämmbarkeit	(+)	(+)

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

98

Patentansprüche

1. Kosmetische Zubereitungen enthaltend einen Wirkstoffkomplex (A) bestehend aus
 - einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericinhydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus.
2. Kosmetische Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Tenside (E) und/oder der Gruppe der Polymere (G) enthalten ist.
3. Kosmetische Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe der kationischen Tenside.
4. Kosmetische Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der kationischen und/oder amphoteren Polymere.
5. Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend in einem kosmetisch akzeptablen Träger
 - mindestens ein Farbstoffvorprodukt (FV),
 - einen Wirkstoffkomplex (A), bestehend
 - aus einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericinhydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus, sowie
 - ein amphoter Polymer (AP).
6. Zweikomponentenmittel zur Färbung keratinischer Fasern, bestehend aus einer ersten Komponente (K1), enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt (FV), und einer zweiten Komponente (K2), enthaltend mindestens einen Wirkstoffkomplex (A), bestehend

- o aus einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericin-hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - o einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus,

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der beiden Komponenten mindestens ein amphoter Polymer (AP) enthält.
- 7. Dreikomponentenmittel zur Färbung keratinischer Fasern, bestehend aus einer ersten Komponente (K1), enthaltend mindestens ein Farbstoffvorprodukt (FV), einer zweiten Komponente (K2), enthaltend mindestens einen Wirkstoffkomplex (A), bestehend
 - o aus einem Wirkstoff (A1), welcher ausgewählt ist aus Sericin und/oder Sericin-hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder deren Mischungen, und
 - o einem Wirkstoff (A2), welcher ausgewählt ist aus Fibroin und/oder dessen Hydrolysaten und/oder deren Derivaten und/oder Mischungen daraus,

und einer dritten Komponente (K3), enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der beiden Komponenten (K1) oder (K2) mindestens ein amphoter Polymer (AP) enthält.
- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das amphotere Polymer (AP) sich im wesentlichen zusammensetzt aus
 - (a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I),

$$R^1-CH=CR^2-CO-Z-(C_nH_{2n})-N^{(+)}R^3R^4R^5 A^{(-)} \quad (I)$$

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander stehen für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

Z steht für eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom,

n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist

und $A^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist; und
 - (b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),

$$R^6-CH=CR^7-COOH \quad (II)$$

in wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

100

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 , R^4 und R^5 Methylgruppen sind.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass Z eine NH-Gruppe ist.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die monomere Carbonsäure der Formel (II) Acrylsäure ist.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der beiden Wirkstoffe (A1) oder (A2) weitestgehend in seiner nativen Form vorliegt.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffvorprodukt (FV) mindestens eine Entwickler- und/oder Kupplerkomponente enthalten ist.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 113, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffvorprodukt (FV) mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat enthalten ist.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein nichtionogenes Tensid enthält.
17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionogene Tensid ein Alkylpolyglukosid ist.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Reduktionsmittel enthalten ist.
19. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, wobei eines der Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 18 auf die Fasern aufgetragen, dort für eine Einwirkzeit belassen und anschließend abgespült wird.
20. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Reinigung und/oder Pflege von Haut und Haar.
21. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Restrukturierung von keratinischen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

WO 2004/024176

PCT/EP2003/009248

101

- 22.. Verfahren zur Behandlung von Haut oder Haar, bei dem eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 auf die Fasern aufgetragen wird, wobei die Zubereitung nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	A61K38/01	A61K7/06 A61K7/13 A61Q19/00 A61K7/48
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 146 429 A (BALZER WOLFGANG R ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) claims 1-8	1-22
A	WO 91/02538 A (MORRIS JOHN CO INC) 7 March 1991 (1991-03-07) page 5 - page 6, paragraph 2 page 12, paragraph 3 - page 15, paragraph 1	5-22
A	US 2002/064539 A1 (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) paragraph '0002! - paragraph '0006! paragraph '0021!; claims 1,19,20	1-4
A	US 4 839 165 A (HOPPE UDO ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) column 1, line 17 - line 24; claims 1,7,8	1-4
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 February 2004		03/03/2004
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer: Giese, H-H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09248

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 1 241 178 A (KOWA CO ; NAT INST OF AGROBIOLOGICAL SCI (JP)) 18 September 2002 (2002-09-18) claim 1	1
P,A	EP 1 321 124 A (HENKEL KGAA) 25 June 2003 (2003-06-25) paragraph '0080! - paragraph '0101!; claims 1-9	5-22
P,A	DE 101 48 671 A (HENKEL KGAA) 10 April 2003 (2003-04-10) paragraph '0060! paragraph '0085! - paragraph '0090! paragraph '0120! - paragraph '0134!; claims 1-10	5-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09248

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6146429	A	14-11-2000	DE 19637966 C1 BR 9706788 A DE 59707051 D1 WO 9811863 A2 EP 0863739 A2 ES 2175429 T3 JP 2001501191 T	12-02-1998 13-04-1999 23-05-2002 26-03-1998 16-09-1998 16-11-2002 30-01-2001
WO 9102538	A	07-03-1991	AU 6425590 A CA 2065044 A1 EP 0487648 A1 JP 5503071 T WO 9102538 A1	03-04-1991 19-02-1991 03-06-1992 27-05-1993 07-03-1991
US 2002064539	A1	30-05-2002	FR 2774588 A1 AT 254448 T CA 2259550 A1 DE 69912870 D1 EP 0943323 A1 JP 11269061 A US 6280747 B1	13-08-1999 15-12-2003 11-08-1999 24-12-2003 22-09-1999 05-10-1999 28-08-2001
US 4839165	A	13-06-1989	DE 3603595 A1 AT 49116 T DE 3761286 D1 EP 0231844 A2 GR 3000350 T3 JP 2040725 C JP 7074136 B JP 62185006 A	13-08-1987 15-01-1990 08-02-1990 12-08-1987 07-06-1991 28-03-1996 09-08-1995 13-08-1987
EP 1241178	A	18-09-2002	JP 2001163899 A EP 1241178 A1 CN 1407992 T WO 0142300 A1 US 2003165548 A1	19-06-2001 18-09-2002 02-04-2003 14-06-2001 04-09-2003
EP 1321124	A	25-06-2003	DE 10163860 A1 EP 1321124 A2	10-07-2003 25-06-2003
DE 10148671	A	10-04-2003	DE 10148671 A1 WO 03030848 A1	10-04-2003 17-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09248

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	A61K38/01	A61K7/06 A61K7/13 A61Q19/00 A61K7/48
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 A61K A61Q		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 146 429 A (BALZER WOLFGANG R ET AL) 14. November 2000 (2000-11-14) Ansprüche 1-8	1-22
A	WO 91/02538 A (MORRIS JOHN CO INC) 7. März 1991 (1991-03-07) Seite 5 - Seite 6, Absatz 2 Seite 12, Absatz 3 - Seite 15, Absatz 1	5-22
A	US 2002/064539 A1 (ARRAUDEAU JEAN-PIERRE ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Absatz '0002! - Absatz '0006! Absatz '0021!; Ansprüche 1,19,20	1-4
A	US 4 839 165 A (HOPPE UDO ET AL) 13. Juni 1989 (1989-06-13) Spalte 1, Zeile 17 - Zeile 24; Ansprüche 1,7,8	1-4
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Februar 2004		03/03/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo.nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Giese, H-H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09248

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Getr. Anspruch Nr.
P,A	EP 1 241 178 A (KOWA CO ; NAT INST OF AGROBIOLOGICAL SCI (JP)) 18. September 2002 (2002-09-18) Anspruch 1	1
P,A	EP 1 321 124 A (HENKEL KGAA) 25. Juni 2003 (2003-06-25) Absatz '0080! - Absatz '0101!; Ansprüche 1-9	5-22
P,A	DE 101 48 671 A (HENKEL KGAA) 10. April 2003 (2003-04-10) Absatz '0060! Absatz '0085! - Absatz '0090! Absatz '0120! - Absatz '0134!; Ansprüche 1-10	5-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09248

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6146429 A	14-11-2000	DE 19637966 C1 BR 9706788 A DE 59707051 D1 WO 9811863 A2 EP 0863739 A2 ES 2175429 T3 JP 2001501191 T	12-02-1998 13-04-1999 23-05-2002 26-03-1998 16-09-1998 16-11-2002 30-01-2001
WO 9102538 A	07-03-1991	AU 6425590 A CA 2065044 A1 EP 0487648 A1 JP 5503071 T WO 9102538 A1	03-04-1991 19-02-1991 03-06-1992 27-05-1993 07-03-1991
US 2002064539 A1	30-05-2002	FR 2774588 A1 AT 254448 T CA 2259550 A1 DE 69912870 D1 EP 0943323 A1 JP 11269061 A US 6280747 B1	13-08-1999 15-12-2003 11-08-1999 24-12-2003 22-09-1999 05-10-1999 28-08-2001
US 4939165 A	13-06-1989	DE 3603595 A1 AT 49116 T DE 3761286 D1 EP 0231844 A2 GR 3000350 T3 JP 2040725 C JP 7074135 B JP 62185006 A	13-08-1987 15-01-1990 08-02-1990 12-08-1987 07-06-1991 28-03-1996 09-08-1995 13-08-1987
EP 1241178 A	18-09-2002	JP 2001163899 A EP 1241178 A1 CN 1407992 T WO 0142300 A1 US 2003165548 A1	19-06-2001 18-09-2002 02-04-2003 14-06-2001 04-09-2003
EP 1321124 A	25-06-2003	DE 10163860 A1 EP 1321124 A2	10-07-2003 25-06-2003
DE 10148671 A	10-04-2003	DE 10148671 A1 WO 03030848 A1	10-04-2003 17-04-2003